



# BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1003954A6

NUMERO DE DEPOT : 9200321

Classif. Internat.: C01B

Date de délivrance : 22 Juillet 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 08 Avril 1992 à 15h20  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CHEMIFLOC TECHNOLOGIES LIMITED  
Smithstown Industrial Estate, Smithstown, Shannon, COUNTY CLARE(IRLANDE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue Colonel Bourg  
108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes  
annuelles, pour : PROCEDE DE STABILISATION D'UNE SOLUTION D'ACIDE FLUOSILICIQUE  
CONTENANT UNE TRACE DE SULFATE LORSQU'ELLE EST CONSERVEE DANS UN RECIPIENT  
METALLIQUE.

INVENTEUR(S) : Storey Edward Anthony, Crowhill, Newmarket-on-Fergus, County Clare  
(IE); Lawless Bernard Hilary, Hill Road, Bunratty, County Clare (IE)

Priorité(s) 30.03.92 IE IEA 921007

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité  
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de  
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 22 Juillet, 1992  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L  
Directeur

Procédé de stabilisation d'une solution d'acide fluosilicique contenant une trace de sulfate lorsqu'elle est conservée dans un récipient métallique

5           La présente invention concerne un procédé de stabilisation d'une solution d'acide fluosilicique contenant une trace de sulfate en cours de conservation dans un récipient métallique et, plus particulièrement, en cours de conservation dans un récipient en acier inoxydable.

10       La présente invention concerne aussi une solution d'acide fluosilicique stabilisée, aussi bien qu'un récipient contenant la solution d'acide fluosilicique stabilisée.

          On utilise plus particulièrement l'acide fluosilicique comme source de fluorure en vue de la fluoration

15       de systèmes de fourniture d'eau à des communautés locales pour la consommation humaine. En général, on ajoute l'acide fluosilicique à la source d'eau en proportions relativement faibles, étant donné que l'eau est débitée à partir d'un réservoir. On fournit normalement

20       l'acide fluosilicique sous forme d'une solution dans l'eau qui contient approximativement 14% en poids d'acide fluosilicique et que l'on transporte normalement vers l'endroit voulu dans un récipient en acier inoxydable et la solution ainsi préparée peut être conservée à l'en-

25       droit voulu dans un récipient en acier inoxydable. En général, l'acide fluosilicique contient des traces d'impuretés, l'une d'entre elles étant constituée par un sulfate. Lorsqu'on le conserve dans un récipient métallique, plus particulièrement un récipient en acier inoxydable,

30       l'acide fluosilicique réagit avec le métal du récipient en acier inoxydable selon une réaction de réduction, qui réduit le sulfate présent dans l'acide fluosilicique en sulfure et de l'acide sulfhydrique ou sulfure d'hydrogène se forme. Ceci engendre une déplaisante

35       odeur du type "oeuf pourri". Bien que la réduction

du sulfate en sulfure n'affecte pas la solution d'acide fluosilicique, elle est cependant à éviter.

Il est par conséquent nécessaire de pouvoir disposer d'un procédé de stabilisation d'une solution d'acide fluosilicique contenant une trace de sulfate au cours de sa conservation et/ou de son transport dans un récipient de métal. Il est aussi nécessaire de pouvoir disposer d'une solution d'acide fluosilicique stabilisée et d'un récipient de métal contenant la solution d'acide fluosilicique stabilisée.

La présente invention concerne un tel procédé, une solution d'acide fluosilicique stabilisée et un récipient de métal contenant la solution d'acide fluosilicique.

L'invention a donc plus précisément pour objet un procédé de stabilisation d'une solution d'acide fluosilicique contenant une trace de sulfate, lorsqu'elle est conservée dans un récipient de métal, la solution comprenant jusqu'à 30% en poids d'acide fluosilicique et jusqu'à 1% en poids de sulfate, le procédé se caractérisant par l'étape qui consiste à ajouter un agent oxydant de qualité alimentaire à la solution, l'agent oxydant constituant de 0,02% à 0,7% en poids de la solution.

Selon une forme de réalisation de l'invention, l'agent oxydant constitue de 0,03% en poids à 0,05% en poids de la solution. De préférence, l'agent oxydant constitue approximativement 0,04% en poids de la solution.

Selon une autre forme de réalisation de l'invention, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, on conserve la solution d'acide fluosilicique dans un récipient en acier inoxydable.

Selon l'une des caractéristiques de l'invention, l'acide fluosilicique constitue jusqu'à 20 en poids de

la solution.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'acide fluosilicique constitue jusqu'à approximativement 14% en poids de la solution.

5 Selon encore une autre des caractéristiques de l'invention, le sulfate constitue jusqu'à 0,5% en poids de la solution. Selon encore une caractéristique de l'invention, le sulfate constitue jusqu'à approximativement 0,2% en poids de la solution.

10 Selon encore une autre caractéristique de l'invention, la solution est formée d'une solution d'eau et d'acide fluosilicique.

De plus, l'invention a pour objet une solution d'acide fluosilicique stabilisée comprenant jusqu'à 30%  
15 en poids d'acide fluosilicique et jusqu'à 1% en poids de sulfate, ainsi qu'un agent oxydant de qualité alimentaire, l'agent oxydant de qualité alimentaire constituant de 0,02% à 0,07% en poids de la solution.

Selon une forme de réalisation de l'invention,  
20 l'agent oxydant constitue de 0,03% en poids à 0,05% en poids de la solution. De préférence, l'agent oxydant constitue approximativement 0,04% en poids de la solution.

Selon une forme de réalisation de l'invention,  
25 l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

Selon une forme de réalisation de l'invention, on conserve la solution d'acide fluosilicique dans un récipient en acier inoxydable.

Selon un autre aspect de la présente invention,  
30 l'acide fluosilicique constitue jusqu'à 20% en poids de la solution.

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, l'acide fluosilicique constitue jusqu'à approximativement 14% en poids de la solution.

35 Suivant une caractéristique de l'invention, le

sulfate constitue jusqu'à 0,5% en poids de la solution.

Selon une caractéristique de l'invention, le sulfate constitue jusqu'à approximativement 0,2% en poids de la solution.

5        Suivant encore une autre forme de réalisation de l'invention, la solution est une solution d'eau et d'acide fluosilicique.

10        En outre, l'invention concerne aussi un récipient de métal contenant la solution stabilisée d'acide fluosilicique selon l'invention.

Selon des formes de réalisation de l'invention, le récipient métallique est en acier inoxydable.

15        L'invention sera à présent mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit d'une forme de réalisation préférée de l'invention, réalisée à l'aide de l'exemple non limitatif qui suit.

20        Une solution d'acide fluosilicique comprend les constituants qui suivent en les proportions pondérales de la solution indiquées ci-dessous :

eau	85%
acide fluosilicique	14%
sulfate	0,2%
autres impuretés	0,8%

25

30        La solution d'acide fluosilicique est destinée à l'utilisation pour la fluoration de systèmes de fourniture d'eau à des communautés locales pour la consommation humaine. L'acide fluosilicique doit être transporté par route dans un camion citerne qui possède une citerne en acier inoxydable dans laquelle on transporte l'acide fluosilicique. L'acide fluosilicique peut également être conservé ou enmagasiné avant son transport et même à l'endroit local de fourniture d'eau, dans un réservoir

35        ou récipient en acier inoxydable. La solution d'acide

fluosilicique est stabilisée afin d'empêcher la réduction du sulfate par suite de la réaction avec le récipient en acier inoxydable. On parvient à la stabilisation en ajoutant un agent oxydant de qualité alimentaire à la solution d'acide fluosilicique. Dans cette  
5 forme de réalisation, l'agent oxydant est du peroxyde d'hydrogène de qualité alimentaire et constitue approximativement 0,04% en poids de la solution d'acide fluosilicique. On peut ajouter le peroxyde d'hydrogène à la  
10 solution avant de la débiter dans le réservoir ou récipient en acier inoxydable, on peut ajouter le peroxyde d'hydrogène simultanément à l'introduction de la solution d'acide fluosilicique dans le récipient ou réservoir, ou juste après l'introduction de la solution d'a-  
15 cide fluosilicique dans le récipient ou réservoir.

On a constaté que la présence de peroxyde d'hydrogène dans la solution d'acide fluosilicique empêchait la réduction du sulfate présent dans la solution d'acide fluosilicique, réaction engendrant du sulfure d'hydro-  
20 gène. La solution d'acide fluosilicique, décrite ci-dessus et stabilisée au peroxyde d'hydrogène n'a manifesté la présence d'aucune trace de sulfure d'hydrogène, même après conservation dans un réservoir en acier inoxydable pendant 5 jours.

La raison pour laquelle on parvient aux résultats surprenants n'est pas bien comprise, mais, cependant on peut émettre ce qui suit en guise d'explication. On a constaté que des solutions d'acide fluosilicique, lorsqu'elles étaient conservées en récipients ou réservoirs  
30 en acier inoxydable, provoquaient le noircissement de l'acier inoxydable des récipients ou réservoirs, en même temps que l'on constatait que la solution d'acide fluosilicique prenait une teinte noir-verdâtre, ainsi qu'un dégagement d'acide sulfhydrique ou sulfure d'hydrogène.  
35 On suppose que le noircissement de l'acier inoxydable

est provoqué par l'attaque de l'acier inoxydable par l'acide fluosilicique selon une réaction de réduction. Au cours du déroulement de la réaction réductrice, le sulfate présent à titre d'impureté dans l'acide fluosilicique est réduit en sulfure. Le sulfure réagit avec le fer de l'acier inoxydable pour former une couche de sulfure ferreux insoluble noire. On pense que la teinte noir-verdâtre de la solution d'acide fluosilicique provient de la solubilisation de métaux non ferreux présents dans l'acier inoxydable.

On a effectué des essais sur des fragments de métaux de divers aciers inoxydables, notamment l'acier inoxydable 306, l'acier inoxydable 316 et l'acier inoxydable 316L, que l'on a plongés dans des bechers respectifs de solutions d'acide fluosilicique. Au cours des essais, on a démontré que les fragments de métal plongés dans les solutions d'acide fluosilicique développaient un revêtement noir après une période de séjour de 2 à 6 heures dans les solutions et que, de surcroît, la solution d'acide fluosilicique virait au vert. Après agitation du becher, les taches du revêtement noir dispersées dans la solution d'acide fluosilicique donnèrent un aspect noir-verdâtre à la solution d'acide fluosilicique. La solution émettait également une forte odeur d'acide sulfhydrique. Lorsque l'on a réalisé des tests ou essais similaires avec des fragments d'acier inoxydable après avoir plongé des qualités similaires d'acier inoxydable dans des solutions d'acide fluosilicique stabilisées à l'aide de peroxyde d'hydrogène de qualité alimentaire, où le peroxyde d'hydrogène de qualité alimentaire constituait de 0,02 à 0,07% de la solution, il ne se produisit pas de noircissement des fragments d'acier inoxydable. En fait, les surfaces des fragments d'acier inoxydable demeurèrent luisantes et brillantes. En outre, la solution d'acide fluosilicique stabilisée

demeura incolore et il ne se dégagea pas d'odeur d'acide sulfhydrique, indiquant l'absence de sulfure d'hydrogène dans la solution. On a laissé séjourner les fragments d'acier inoxydable dans leurs solutions d'acide fluosilicique respectives pendant 10 jours et, après ces 10 jours, on n'a pas constaté de noircissement des fragments d'acier inoxydable, la teinte de la solution d'acide fluosilicique demeura inchangée et il n'y eut aucune indication d'une quelconque présence d'acide sulfhydrique.

Bien que l'on ait indiqué ci-dessus que l'agent oxydant de qualité alimentaire fut le peroxyde d'hydrogène de qualité alimentaire, il est bien évident que l'on peut aussi utiliser d'autres agents oxydants de qualité alimentaire convenables aux fins de la présente invention.



R e v e n d i c a t i o n s

1. Procédé de stabilisation d'une solution d'acide fluosilicique contenant une trace de sulfate, lors de sa conservation dans un récipient ou réservoir en métal, la solution comprenant jusqu'à 30% en poids d'acide fluosilicique et jusqu'à 1% en poids de sulfate, caractérisé en ce que l'on ajoute un agent oxydant de qualité alimentaire à la solution, l'agent oxydant constituant de 0,02% à 0,7% en poids de la solution.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent oxydant constitue de 0,03% en poids à 0,05% en poids de la solution.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent oxydant constitue approximativement 0,04% en poids de la solution.
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on conserve la solution d'acide fluosilicique dans un récipient ou réservoir en acier inoxydable.
6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide fluosilicique constitue jusqu'à 20% en poids de la solution.
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide fluosilicique constitue jusqu'à approximativement 14% en poids de la solution.
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sulfate constitue jusqu'à 0,5% en poids de la solution.
9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sulfate constitue

jusqu'à approximativement 0,2% en poids de la solution.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution est une solution d'acide fluosilicique et d'eau.

5 11. Procédé de stabilisation d'une solution d'acide fluosilicique contenant une trace de sulfate, lorsqu'elle est conservée dans un récipient ou réservoir en métal, en substance, tel que décrit en référence à l'exemple.

10 12. Solution d'acide fluosilicique stabilisée, caractérisée en ce qu'elle comprend jusqu'à 30% en poids d'acide fluosilicique et jusqu'à 1% en poids de sulfate, ainsi qu'un agent oxydant de qualité alimentaire, l'agent oxydant de qualité alimentaire constituant de 0,02 à 0,07% en poids de la solution.

15 13. Solution d'acide fluosilicique stabilisée suivant la revendication 12, caractérisée en ce que l'agent oxydant constitue de 0,03% en poids à 0,05% en poids de la solution.

20 14. Solution d'acide fluosilicique stabilisée suivant la revendication 13, caractérisée en ce que l'agent oxydant constitue approximativement 0,04% en poids de la solution.

25 15. Solution d'acide fluosilicique stabilisée suivant l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

30 16. Solution d'acide fluosilicique stabilisée suivant l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée en ce qu'on la conserve dans un récipient ou réservoir en acier inoxydable.

17. Solution d'acide fluosilicique stabilisée suivant l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisée en ce que l'acide fluosilicique constitue jusqu'à 20% en poids de la solution.

35 18. Solution d'acide fluosilicique stabilisée suivant

l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisée en ce que l'acide fluosilicique constitue jusqu'à approximativement 14% en poids de la solution.

5 19. Solution d'acide fluosilicique stabilisée suivant l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisée en ce que le sulfate constitue jusqu'à 0,5% en poids de la solution.

10 20. Solution d'acide fluosilicique stabilisée suivant l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisée en ce que le sulfate constitue jusqu'à approximativement 0,2% en poids de la solution.

15 21. Solution d'acide fluosilicique stabilisée suivant l'une quelconque des revendications 12 à 20, caractérisée en ce que la solution est une solution d'eau et d'acide fluosilicique.

22. Solution d'acide fluosilicique stabilisée, en substance, telle que décrite en référence à l'exemple.

20 23. Récipient ou réservoir en métal contenant la solution stabilisée d'acide fluosilicique suivant l'une quelconque des revendications 12 à 22.

24. Récipient ou réservoir de métal suivant la revendication 23, caractérisé en ce qu'il est en acier inoxydable.